

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-042755**

(43)Date of publication of application : **15.02.2000**

(51)Int.Cl. **B23K 20/00**

B23K 20/14

B23K 31/00

C22C 19/05

(21)Application number : **10-215739** (71)Applicant : **SUMITOMO METAL IND LTD**

(22)Date of filing : **30.07.1998** (72)Inventor : **NISHIHATA TOSHINOBU
SAIDA KAZUYUKI**

(54) WELDING METHOD FOR HEAT RESISTANT Ni BASE ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diffusion welding method capable of obtaining a joint excellent in performance such as creep strength, by using a Ni base alloy high in Al content as the material to be welded.

SOLUTION: Welding faces of a Ni base alloy high in Al content are butted to each other through an insert material which contains, by weight, 1-18% Cr, 1-5% B, 0.01-5% Ce, 0-11% Zr, 0-22% Hf, 0-11% Nb and 0-22% Ta, a pressure of 0.1-2.0 kgf/mm² is applied the butting direction under vacuum atmosphere of $\leq 8 \times 10$ torr or inert gas atmosphere containing 0-5 vol.% H₂, and the butting parts are held at the temp of the melting point or above of the insert material and the melting point or below of the material to be welded at least for 120 sec.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:16:36 JST 11/04/2006

Dictionary: Last updated 09/29/2006 / Priority:

FULL CONTENTS

[Claim(s)]

[Claim 1] aluminum : Are the junction method which uses as jointed material nickel machine alloy which is excellent in the high temperature intensity containing 1.5 to 15 weight %, and corrosion resistance, and the bonded surfaces of the jointed material concerned [weight %] Cr: 1-18%, B:1 to 5%, Ce : 0.01 to 5% is contained. Furthermore, Zr:0-11%, Hf:0-22%, Nb:0-11%, Ta : It compares through the insertion material of nickel machine alloy containing 0 to 22%. Bottom of vacuum atmosphere of 8×10^{-1} or less torr or 0 - 5vol% of H₂ under the shield atmosphere by the included inactive gas And it is 0.1 to 2.0 kgf/mm² to the comparison direction. The junction method of heat-resistant nickel machine alloy characterized by holding the comparison portion for 120 seconds, and more than the melting point of insertion material carrying out diffused junction at least to below the melting point of jointed material where pressure is applied.

[Claim 2] The junction method of heat-resistant nickel machine alloy according to claim 1 characterized by performing stress relief heat treatment only holding time [to be satisfied with specific temperature T within the limits of 1100-1350 degrees C (degree C) of $x(T+273) (\log(t/3600)+20) \times 10^{-3} \leq 33$] t (s) to the joint part after carrying out diffused junction.

[Claim 3] Jointed material by weight % C:0.1% or less, less than Si:5%, and less than Mn:0.2% Cr: 1-18%, aluminum:1.5-15%, Fe : 0 to 5%, B:0 to 0.05%, Zr: 0-0.5%, Hf:0-1%, Ti:0-1%, Mg : 0 to 0.05%, Mo: 0-6%, W:0 to 12%, V:0 to 3.5%, Nb:0-5.5%, Ta:0-11%, Y:0 to 0.25%, La:0-0.25%, and Ce: The junction method of heat-resistant nickel machine alloy according to claim 1 or 2 characterized by being nickel machine alloy containing 0 to 0.25%.

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the junction method of heat-resistant resisting pressure piping of a petrochemical plant also in the junction method of heat-resistant nickel machine alloy excellent in the intensity in high temperature of about 1000 degrees C, and corrosion resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The austenitic stainless steel which fills either high Cr

content and high nickel content and both is used for heat-resistant resisting pressure piping of a petrochemical relation plant from the former. The content of aluminum is raised so that a still severer operating condition can also be borne these days. Many nickel machine alloys which aimed at high temperature intensity and a corrosion-resistant improvement are proposed (for example, JP,H4-358037,A, a 5-33090 gazette, a 5-33091 gazette, a 5-33092 gazette, etc.).

[0003] If gas tungsten arc welding (the GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) method: what is called a TIG welding process) etc. is applied when assembling as a structure the alloy which contained these aluminum so much The problem of producing a high temperature crack or causing a re-heat crack at the time of post weld heat treatment arises. moreover -- if the soldering method is applied -- formation of an Al₂O₃ coat -- a connected surface -- enough -- it gets wet, and a sex is not obtained but a junction defect occurs. For this reason, since vulnerable ***** will be formed in a junction layer as an unusual appearance even if joinable, sufficient high temperature intensity is not obtained.

[0004] Moreover, in applying a solid-phase-diffusion-welding method, sufficient contact of bonded surfaces is not obtained with the Al₂O₃ coat formed on a connected surface, but it is easy to generate a junction defect. Therefore, sufficient high temperature intensity is not obtained and application to a real structure cannot be aimed at. On the other hand, the liquid-phase-diffusion-welding method is known as a method of preventing generation of vulnerable ***** in a junction (for example, JP,H3-71950,B). However, with a high aluminum alloy, since the Al₂O₃ coat is formed like soldering, on a bonded surface, the liquid-phase-ized insertion material dies uniformly, and does not cross, and a healthy junction is not obtained.

[0005]

[Problem to be solved by the invention] The purpose of this invention is the junction which uses nickel machine alloy with high aluminum content as jointed material, and there is in offering the junction method of heat-resistant nickel machine alloy by a diffused junction method that about the same creep strength as a base material etc. can be secured at about 1000-degree C high temperature.

[0006]

[A means solve a technical problem by which it accumulates and is alike] Since this invention persons established the liquid-phase-diffusion-welding technology of nickel machine heat-resistant alloy with high aluminum content, they were able to inquire, and they were able to check the following item.

[0007] (a) The chemical constitution insertion material of insertion material is good to consider it as the following nickel machine alloy, in order to secure the intensity in high temperature, and corrosion resistance.

[0008] The operation of the melting point depression of insertion material of B is remarkable, and it is an indispensable element.

[0009] Cr is indispensable although the intensity in high temperature and corrosion resistance are secured. Cr hardly affects the melting point of insertion material, and the rate of a junction defect.

[0010] Ce has the operation which the wettability of a connected surface and the dissolved insertion material is improved, and reduces the rate of a junction defect, and is a required element.

[0011] Although they raise the melting point of insertion material, since Zr, Hf, Ta, and Nb improve the wettability of a connected surface and the dissolved insertion material and reduce the rate of a junction defect, they are good to add if needed.

[0012] Based on the above-mentioned matter, the insertion material which consists of a nickel machine alloy which contains Cr:1-18%, B:1 to 5%, and Ce:0.01-5%, and contains Zr:0-11%, Hf:0-22%, Nb:0-11%, and Ta:0-22% further was selected.

[0013] (b) In order to obtain the junction which has sufficient performance without a junction defect as a result of investigating the atmosphere at the time of junction condition ** junction, ** junction time, and ** junction pressurization power, it is necessary to adopt the below-mentioned junction conditions.

[0014] (c) If stress relief heat treatment is performed to the junction (henceforth a joint or a joint part) obtained on the conditions with which it is satisfied of the stress-relief-heat-treatment condition above (a) and (b), the creep strength in high temperature can be raised further.

[0015] This invention was completed through the on-site trial production of many joints based on the above-mentioned matter, and the summary is in the junction method of following (1) and heat-resistant nickel machine alloy of (2).

[0016] aluminum : (1) Are the junction method which uses as jointed material nickel machine alloy which is excellent in the high temperature intensity containing 1.5 to 15 weight %, and corrosion resistance, and the bonded surfaces of the jointed material concerned [weight %] Cr: 1-18%, B:1 to 5%, Ce : 0.01 to 5% is contained. Furthermore, Zr:0-11%, Hf:0-22%, Nb:0-11%, Ta : It compares through the insertion material of nickel machine alloy containing 0 to 22%. Bottom of vacuum atmosphere of 8×10^{-10} to 1 or less torr or 0 - 5vol% of H₂ under the shield atmosphere by the included inactive gas And it is 0.1 to 2.0 kgf/mm² to the comparison direction. The junction method of heat-resistant nickel machine alloy which holds the comparison portion for 120 seconds and as for which more than the melting point of insertion material carries out diffused junction at least to below the melting point of jointed material where pressure is applied.

[0017] (2) The junction method of heat-resistant nickel machine alloy given in the above (1) which performs stress relief heat treatment only holding time [to be satisfied with specific temperature T within the limits of 1100-1350 degrees C (degree C) of $x(T+273) (\log(t/3600)+20) \times 10^{-3} \leq 33$] t (s) to the joint part after carrying out diffused junction.

[0018] In the above (1) and this invention of (2) Although jointed material should just be nickel machine alloy which contains aluminum 1.5 to 15weight %, desirably By weight %, C:0.1% or less, less than Si:5%, and less than Mn:0.2% Cr: 1-18%, aluminum:1.5-15%, Fe : 0 to 5%, B:0 to 0.05%, Zr: 0-0.5%, Hf:0-1%, Ti:0-1%, Mg : 0 to 0.05%, Mo: 0-6%, W:0 to 12%, V:0 to 3.5%, Nb:0-5.5%, Ta:0-11%, Y:0 to 0.25%, La:0-0.25%, and Ce: It is desirable that it is nickel machine alloy containing 0 to 0.25%.

[0019] As for nickel machine alloy of jointed material, piping, a thick board, a thin board, a forge article, etc. correspond. Moreover, insertion material is good with a thin belt about 5-500 micrometers thick. When joining piping, the circumference for a junction of a cross section which makes piping associate is covered, and it is good for the cover to consider it as the form of a same mind ring so that an unnecessary portion may be lessened. inactive gas -- Ar and N₂ etc. -- the gas which cannot mainly cause oxidation reaction easily corresponds.

[0020]

[Mode for carrying out the invention] Next, the Reason which limited the junction method of this invention as mentioned above is explained. "%" about an alloy element expresses "weight %" with future explanation.

[0021] <<Insertion material>> What is marketed (brand name "Glassmet") can be used for insertion material. Moreover, it can manufacture by dropping **** (nickel machine alloy) which adjusted composition at the rotation roll surface by the ** rolling method or the single rolling method. Let chemical constitution be the following range.

[0022] Cr: 1 to 18%, Cr is an element effective in the intensity in high temperature, and corrosion-resistant improvement, and is required. [1% or more of] However, if it exceeds 18%, organization stability and high temperature creep strength will be degraded. For this reason, Cr content may be 1 to 18%. The desirable range is 2 to 16%. In this case, better corrosion resistance and intensity are securable.

[0023] B: 1 to 5%B is an element effective in the melting point depression of insertion material, and is required. [1% or more of] However, if it exceeds 5%, generation of ***** will be promoted within a junction layer and the ductility of a junction will be reduced. For this reason, B content may be 1 to 5%. The desirable range is 1.5 to 4.5%.

[0024] Ce: 0.01 to 5%, affinity of Ce with O (oxygen) is strong, and it destroys an Al₂O₃ coat. For this reason, a wettability is improved and it is an element effective in decline in the rate of a junction defect, and in order to acquire this effect, 0.01% or more is required. However, if it exceeds 5%, it not only reduces the ductility of a junction, and intensity, but it will react with aluminum of a base material, it will generate an aluminum-Ce intermetallic compound, and manufacture of the insertion material itself will become difficult. For this reason, Ce content may be 0.01 to 5%. The desirable range is 0.1 to 4%.

[0025] Zr: Zr does not need to contain 0 to 11%. If it adds, it is strong, and affinity with O (oxygen) will destroy an Al₂O₃ coat, and will improve a wettability, and Zr will be an element effective in decline in the rate of a junction defect. In order to acquire the effect, 0.01% or more needs to be added. However, if it exceeds 11%, it not only reduces the ductility of a junction joint, and intensity, but it will react with aluminum of a base material, it will generate an aluminum-Zr intermetallic compound, and manufacture of the insertion material itself will become difficult. For this reason, as for Zr content in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.01 to 11%.

[0026] Hf: Hf does not need to contain 0 to 22%. If it adds, it is strong, and affinity with O (oxygen) will destroy an Al₂O₃ coat, and will improve a wettability, and Hf will be an element effective in decline in the rate of a junction defect. In order to acquire the effect, 0.01% or more needs to be added. However, if it exceeds 22%, it not only reduces the ductility of a junction joint, and intensity, but it will react with aluminum of a base material, it will generate an aluminum-Hf intermetallic compound, and manufacture of the insertion material itself will become difficult. For this reason, as for Hf content in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.01 to 22%.

[0027] Nb: Nb does not need to contain 0 to 11%. If it adds, it is strong, and affinity with O (oxygen) will destroy an Al₂O₃ coat, and will improve a wettability, and Nb will be an element effective in decline in the rate of a junction defect. In order to acquire the effect, 0.01% or more needs to be added. However, it not only reduces the ductility of a junction joint, and intensity, but if it exceeds 11%, it will react with aluminum of a base material, and it generates an aluminum-Nb intermetallic compound, and manufacture of the insertion material itself becomes difficult. For this reason, as for Nb content in the case of

adding, it is desirable to consider it as 0.01 to 11%.

[0028] Ta: Ta does not need to contain 0 to 22%. If it adds, it is strong, and affinity with O (oxygen) will destroy an Al_2O_3 coat, and will improve a wettability, and Ta will be an element effective in decline in the rate of a junction defect. In order to acquire the effect, 0.01% or more needs to be added. However, if it exceeds 22%, it not only reduces the ductility of a junction joint, and intensity, but it will react with aluminum of a base material, it will generate an aluminum-Ta intermetallic compound, and manufacture of the insertion material itself will become difficult. For this reason, as for Ta content in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.01 to 22%.

[0029] In addition, neither intensity nor corrosion resistance is degraded at high temperature, and nickel machine alloy containing the alloy element usually used is also contained in the range of this invention. It does not interfere, even if it contains, as long as unescapable impurities are also usual within the limits.

[0030] <<Chemical constitution of jointed material>> In invention 1, using as jointed material nickel machine alloy which is excellent in high temperature intensity and corrosion resistance is premised on being used for the chemical plant exposed to hot environments. The alloy whose nickel content of considering it as nickel machine alloy is high is because it excels in high temperature intensity and high temperature corrosion resistance.

[0031] aluminum: 1.5 to 15%aluminum is required for improvement in carburization-proof nature or caulking-proof nature at high temperature. For this reason, target nickel [this invention] machine alloy needs to contain aluminum 1.5% or more. However, if it exceeds 15%, room temperature, the ductility in high temperature, and toughness will deteriorate. For this reason, aluminum content may be 1.5 to 15%. The desirable range is 4 to 13%.

[0032] As for other alloy elements, it is desirable to consider it as the following content.

[0033] Although C:0.1%or less C is an element effective in securing normal temperature and the intensity in high temperature by a little addition, if it exceeds 0.1%, ductility and toughness will fall. For this reason, that maximum is made into 0.1%. In addition, it is desirable to consider it as 0.003% or more, and C content does not usually become less than 0.003% from a point of intensity reservation.

[0034] Si: Si may be effective also in improvement in oxidation resistance or carburization-proof nature as a **** element 5% or less. However, if it exceeds 5%, ductility and toughness will deteriorate remarkably. For this reason, that maximum is made into 5%. The standard of the minimum of Si for demonstrating the **** effect is just over or below 0.05%.

[0035] Mn: Although 0.2%or less Mn has a **** operation, it promotes the formation of a SUPINERU type oxidization coat which degrades caulking-proof nature. For this reason, that maximum is made into 0.2%. A desirable maximum is 0.1%.

[0036] Cr: 1% or more of Cr is required 1 to 18% because of reservation of oxidation resistance or caulking-proof nature. However, if this invention does not have required ** included in high concentration in nickel machine alloy of high aluminum content and exceeds 18% like target jointed material, it not only degrades the stability of the organization in high temperature, but carbide will deposit unevenly and it will degrade toughness. For this reason, Cr content may be 1 to 18%. The desirable range is 3 to 15%.

[0037] Fe: Fe does not need to contain 0 to 5%. If it adds, Fe will substitute for some

expensive nickel, it will put on nickel, and there will be no operation which raises performance instead, but there is also no element to degrade. However, if it exceeds 5%, heat resistance will deteriorate. For this reason, as for the maximum of Fe content in the case of adding, it is desirable to consider it as 5%.

[0038] B: 0 to 0.05%B does not need to contain. If it adds, B will strengthen a crystal grain community and will raise creep strength. Although this effect becomes remarkable at 0.001% or more, if it exceeds 0.05%, creep strength will fall on the contrary. For this reason, as for B content in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.001 to 0.05%.

[0039] Zr: Zr does not need to contain 0 to 0.5%. If it adds, Zr will strengthen a crystal grain community and will raise creep strength. Although this effect becomes remarkable at 0.01% or more, if it exceeds 0.5%, big and rough carbide will be generated and creep strength will fall on the contrary. For this reason, as for Zr content in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.01 to 0.05%.

[0040] Hf: Hf does not need to contain 0 to 1%. If it adds, Hf will strengthen a crystal grain community and will raise creep strength. Although this effect becomes remarkable at 0.05% or more, if it exceeds 1%, it will generate big and rough carbide and will cause degradation of creep strength. For this reason, as for Hf content in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.05 to 1%.

[0041] Mg: Mg does not need to be included 0 to 0.05%. If it adds, like the above-mentioned B, Zr, and Hf, Mg will strengthen a crystal grain community with a very small quantity, and will contribute it to improvement in creep strength. Although this effect becomes remarkable at 0.001% or more, if it exceeds 0.05%, a cleanliness factor will deteriorate and ductility and toughness will deteriorate. For this reason, as for Mg content in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.001 to 0.05%.

[0042] Mo: Mo and W do not need to contain W: 0 to 12% 0 to 6%. If it adds, Mo and W will dissolve mainly to the Os Tena Ito **, will strengthen the Os Tena Ito **, and will raise creep strength. In Mo, this effect becomes remarkable at 0.5% or more in W 0.2% or more. However, Mo exceeding 6% and W exceeding 12% cause generation of the intermetallic compound which degrades toughness. For this reason, as for Mo content and W content in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.2 to 6% and 0.5 to 12%, respectively.

[0043] V: 0 to 3.5%V does not need to contain. If it adds, V will dissolve in the Os Tena Ito ** or Cr carbide, and will raise creep strength. Although this effect becomes remarkable at 0.1% or more, if it exceeds 3.5%, toughness will deteriorate. For this reason, when adding, as for V content, it is desirable to consider it as 0.1 to 3.5%.

[0044] Nb: Nb does not need to contain 0 to 5.5%. If it adds, Nb will raise creep strength in a very small quantity. Although the effect becomes remarkable at 0.3% or more, if it exceeds 5.5%, ductility and toughness will deteriorate. For this reason, when adding, as for Nb content, it is desirable to consider it as 0.3 to 5.5%.

[0045] Ta: Ta does not need to contain 0 to 11%. If it adds, Ta will raise creep strength in a very small quantity. Although the effect becomes remarkable at 0.5% or more, if it exceeds 5.5%, ductility and toughness will deteriorate. For this reason, when adding, as for Ta content, it is desirable to consider it as 0.5 to 5.5%.

[0046] Y: 0 to 0.25%, La: 0-0.25%, Ce: 0 - 0.25%Y, La, and Ce do not need to contain. If it adds, these elements will mainly be SiO₂ under the heat cycle conditions of the

operation stop of a chemical plant, and commencement of commercial operation. The adhesion nature of the coat of Al_2O_3 is raised and the carburization-proof nature and caulking-proof nature which were excellent also in the use under temperature change are maintained. If any element exceeds 0.25%, a cleanliness factor may deteriorate, processability may fall, and this effect may not become a product, although any element becomes remarkable at 0.01% or more. For this reason, as for each content of these elements in the case of adding, it is desirable to consider it as 0.01 to 0.25%.

[0047] <<Junction atmosphere>> It is H_2 in order to control oxidization coat generation during junction. It joins in the inactive gas atmosphere added 0% - 5% or the vacuum atmosphere of 8×10^{-1} or less torr. It is H_2 , in order to return an oxidization coat and to raise junction nature further, when joining in the former inactive gas atmosphere. It is desirable to make it contain at least 0.5% or more. As inactive gas, as described above, it is Ar and N_2 . It is good to use gas etc.

[0048] <<Junction time>> If junction retention time has too short time, uniformity with a junction and a base material will not fully be performed, and the junction joint which has sufficient high temperature intensity is not obtained. Therefore, it is required to hold at least 120 seconds or more. Furthermore, you may be 240 seconds or more desirably. Although a maximum in particular is not limited, if construction efficiency etc. is taken into consideration, about 1800 seconds will become a standard.

[0049] <<Pressurization power>> Pressurization power is 0.1 kgf(s)/ mm^2 . In the following, destruction of the Al_2O_3 oxidization coat of a connected surface does not progress, and sufficient wettability is not obtained. On the contrary, 2.0 kgf/ mm^2 In **, it becomes easy to produce modification at the time of junction. Therefore, the pressurization power at the time of junction is 0.1 to 2.0 kgf/ mm^2 at the pressure in a field perpendicular to the direction made to associate. It carries out. The more desirable range is 0.3 to 1.5 kgf/ mm^2 . It is.

[0050] <<Stress-relief-heat-treatment conditions In this invention, since the joint which has sufficient high temperature intensity by using the above-mentioned insertion material and fulfilling the above-mentioned junction conditions is obtained, it is not necessary to necessarily perform stress relief heat treatment.>> However, as mentioned above, when performing stress relief heat treatment to the joint part after junction, it is desirable to perform stress relief heat treatment at that which can raise high temperature intensity further.

[0051] However, temperature T (degree C) is within the limits which is 1100-1350 degrees C, and temperature T and the parameter P value calculated by a bottom type based on retention time t (s) need to perform the stress relief heat treatment to the basis of the conditions which become 33 or less. In temperature T, at less than 1100 degrees C, the retention time t becomes long, and efficiency falls [this]. Moreover, in 33 super-***** and the intermetallic compound of a nickel-aluminum system, more than 1350 degree C or a parameter P value deposits so much, high temperature intensity (creep strength) is rather remarkable and temperature T not only falls, but it is for toughness to fall.

[0052] In addition, although the minimum in particular of a parameter P value does not need to set, since uniformity of an organization will not fully be performed and sufficient improvement effect of high temperature intensity (creep strength) will not be acquired if P value becomes less than 25, carrying out to 25 or more is desirable [the minimum of P

value].

[0053] $P=(T+273) \times (\log(t/3600)+20) \times 10^{-3}$ -- here, log means the logarithm which uses 10 as a bottom.

[0054]

[Working example] An example explains the effect of this invention.

[0055] The chemical constitution of the used jointed material (high aluminum content nickel machine alloy) is shown in Table 1.

[0056]

[Table 1]

表 1

| 合金 No | 化 学 組 成 (重量%) | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|---------------|-----|------|------|-----|------|-------|------|------|------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | C | Si | Mn | Cr | Fe | Al | B | Zr | Hf | Ti | Mg | Mo | W | V | Nb | Ta |
| ① | 0.07 | 1.8 | 0.13 | 12.4 | 3.2 | 14.2 | 0.005 | 0.25 | 0.42 | 0.42 | 0.002 | - | - | - | - | - |
| ② | 0.03 | 0.5 | 0.08 | 17.3 | 1.8 | 7.1 | 0.022 | 0.03 | 0.44 | 0.55 | 0.006 | 3.1 | 5.4 | - | - | - |
| ③ | 0.05 | 3.1 | 0.20 | 10.6 | 2.2 | 4.3 | 0.031 | 0.09 | 0.28 | 0.82 | 0.010 | - | - | 1.1 | 2.0 | 4.4 |

注) 残部は、Ni および不可避免的不純物である。

[0057] Table 2 shows the creep breaking strength of 10000hr(s) at 1000 degrees C of these jointed material. The creep breaking strength of alloy No. **, **, and ** is 1.3, 1.4, or 1.5 kgf(s)/mm², respectively. It is.

[0058]

[Table 2]

表 2

| 合金 No | 1000℃、104hrでの クリープ破断強度 (kgf/mm ²) |
|----------|---|
| ① | 1.5 |
| ② | 1.4 |
| ③ | 1.3 |

[0059] The chemical constitution of the insertion material of ten kinds of examples of this invention and six kinds of comparative examples is shown in Table 3.

[0060]

[Table 3]

表 3

| 区分 | 試料 No. | 化学組成 (重量%) | | | | | | | 融点 (℃) |
|------------------|-----------|------------|-----|------|------|------|------|------|-----------|
| | | Cr | B | Zr | Hf | Nb | Ta | Ce | |
| 本 発 明 例 | A1 | 9.1 | 3.0 | — | — | — | — | 1.1 | 1064 |
| | A2 | 3.3 | 3.2 | — | 7.8 | — | — | 0.5 | 1033 |
| | A3 | 5.4 | 2.9 | — | 2.3 | 10.1 | 4.1 | 3.1 | 1057 |
| | A4 | 12.6 | 3.1 | 0.1 | 2.6 | — | — | 0.05 | 1025 |
| | A5 | 17.8 | 2.8 | 4.2 | — | 7.8 | 13.4 | 2.3 | 1040 |
| | A6 | 3.1 | 1.1 | — | 0.1 | — | 5.5 | 1.9 | 1082 |
| | A7 | 3.3 | 4.7 | 6.0 | 5.5 | 1.6 | — | 4.8 | 1031 |
| | A8 | 3.0 | 3.0 | 10.1 | — | 0.1 | — | 0.02 | 1035 |
| | A9 | 3.2 | 2.7 | 2.4 | — | 8.8 | 7.4 | 2.9 | 1044 |
| | A10 | 3.1 | 2.9 | — | 0.9 | 5.6 | — | 4.6 | 1040 |
| 比 較 例 | B1 | 15.1 | 3.7 | — | — | — | — | — | 1043 |
| | B2 | 3.6 | 6.2 | — | 0.05 | — | 1.2 | 2.2 | 1009 |
| | B3 | 12.2 | 0.1 | 1.6 | — | 1.2 | 2.3 | 3.1 | 1112 |
| | B4 | 15.4 | 2.1 | — | 1.2 | — | — | 6.7 | 1056 |
| | B5 | 10.5 | 4.2 | 0.2 | 5.5 | — | — | 4.1 | 1034 |
| | B6 | 0.1 | 4.3 | — | 7.1 | — | 1.9 | 3.3 | 1013 |

注1) 残部は、Ni および不可避免的な不純物である。

注2) ー線は、本発明で規定する範囲を外れることを示す。

[0061] It joined on various junction conditions using above-mentioned jointed material and above-mentioned insertion material, and the joint performance was evaluated.

[0062] Table 4 - 7 is a table showing the junction conditions of each test number.

[0063]

[Table 4]

表 4

| 区分 | 試番 | 合金 No | 母材 No | 雰囲気 | 接合 温度 (°C) | 接合 時間 (秒) | 加圧力 (kgf/mm ²) | 後熱 処理 | クリープ 破断時間 (hr) | 接合 欠陥 (%) |
|------------------|------|----------|----------|---------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|----------|----------------------|-----------------|
| 本 発 明 例 | AJ1 | ① | A1 | Ar | 1230 | 120 | 1.0 | — | 8210(82%) | 0 |
| | AJ2 | | A2 | | | | | | 8123(81%) | 0 |
| | AJ3 | | A3 | | | | | | 8213(82%) | 0 |
| | AJ4 | | A4 | | | | | | 8074(81%) | 0 |
| | AJ5 | | A5 | | | | | | 8185(82%) | 0 |
| | AJ6 | | A6 | | | | | | 8079(81%) | 0 |
| | AJ7 | | A7 | | | | | | 8405(84%) | 0 |
| | AJ8 | | A8 | | | | | | 8430(84%) | 0 |
| | AJ9 | | A9 | | | | | | 8231(82%) | 0 |
| | AJ10 | | A10 | | | | | | 8487(85%) | 0 |
| | AJ11 | ② | | Ar+2%H ₂ | 1100 | | | — | 8717(87%) | 0 |
| | AJ12 | ③ | | | | | | | 8313(83%) | 0 |
| | AJ13 | | | | | | | | 8625(86%) | 0 |
| | AJ14 | | | | | | | | 8580(86%) | 0 |
| | AJ15 | ① | A1 | Ar | 1230 | | 1.0 | | 8090(81%) | 0 |
| | AJ16 | | | | | 240 | | | 8781(88%) | 0 |
| | AJ17 | | | | | 900 | | | 8351(84%) | 0 |
| | AJ18 | | | | | 1800 | | | 8414(84%) | 0 |
| | AJ19 | | | | | | | | 8812(88%) | 0 |
| | AJ20 | | | | | | | | 8513(85%) | 0 |
| | AJ21 | | | | | | | | 8604(86%) | 0 |
| | AJ22 | | | | | | | | P1 9269(93%) | 0 |
| | AJ23 | | | | | | | | P2 9108(91%) | 0 |
| | AJ24 | | | | | | | | P3 9209(92%) | 0 |
| | AJ25 | | | | | | | | P4 9147(91%) | 0 |

注) 後熱処理条件;

P1: 1350°C×1hr(p=32)、

P2: 1250°C×1hr(p=30)、

P3: 1150°C×0.1hr(p=27)、

P4: 1100°C×0.01hr(p=25)。

[0064]

[Table 5]

表 5

| 区分 | 試番 | 合金 No | インサート 材 No | 雰囲気 | 接合 温度 (℃) | 接合 時間 (秒) | 加圧力 (kgf/mm2) | 後熱 処理 | クリープ 破断時間 (hr) | 接合 欠陥 (%) |
|-----|------|----------|---------------|-----|-----------------|-----------------|------------------|----------|----------------------|-----------------|
| 比較例 | BJ1 | ① | B1 | Ar | 1230 | 120 | 1.0 | — | 1004(10%) | 41 |
| | BJ2 | | B2 | | | | | | 2439(24%) | 27 |
| | BJ3 | | B3 | | | | | | 2197(22%) | 33 |
| | BJ4 | | B4 | | | | | | 741(7%) | 53 |
| | BJ5 | | B5 | | | | | | 2200(22%) | 33 |
| | BJ6 | | B6 | | | | | | 2181(22%) | 34 |
| | BJ7 | A1 | | | | 90 | | | 2744(27%) | 26 |
| | BJ8 | | | | | 30 | | | 2939(29%) | 23 |
| | BJ9 | | | | | 0 | | | 53(1%) | 91 |
| | BJ10 | | | | | 120 | | | ※ | |

注1) 線は、本発明で規定する条件の範囲外であることを示す。

注1) ※印は、接合継手が得られず、クリープ試験ができなかったことを示す。

[0065]
[Table 6]

表 6

| 区分 | 試番 | 合金 No | インサート 材 No | 雰囲気 空気圧力 (torr) | 接合 温度 (℃) | 接合 時間 (秒) | 加圧力 (kgf/mm2) | 後熱 処理 | クリープ 破断時間 (hr) | 接合 欠陥 (%) |
|-----|------|----------|---------------|-----------------------|-----------------|-----------------|------------------|----------|----------------------|-----------------|
| 発明例 | AJ26 | ① | A1 | 8.0×10^{-1} | 1230 | 120 | 1.0 | — | 8543(85%) | 0 |
| | AJ27 | | | 1.0×10^{-1} | | | | | 8891(89%) | 0 |
| 比較例 | BJ11 | | | 1 | | | | | 1167(12%) | 38 |
| | BJ12 | | | 760 | | | | | 866(9%) | 51 |

注) 線は、本発明で規定する条件の範囲外であることを示す。

[0066]
[Table 7]

表 7

| 区分 | 試番 | 合金 No | インサート 材 No | 雰囲気 空気圧力 (torr) | 接合 温度 (℃) | 接合 時間 (秒) | 加圧力 (kgf/mm2) | 後熱 処理 | クリープ 破断時間 (hr) | 接合 欠陥 (%) |
|-----|------|----------|---------------|-----------------------|-----------------|-----------------|------------------|----------|----------------------|-----------------|
| 比較例 | BJ13 | ① | A1 | Ar | 1230 | 120 | 1.0 | P5 | 2675(27%) | 0 |
| | BJ14 | | | | | | | P6 | 2624(26%) | 0 |

注1) 後熱処理条件:

P5: 1350℃×10hr(p=34)、

P6: 1400℃×0.01h(p=30)。

注2) 線は、本発明で規定する条件の範囲外であることを示す。

[0067] Evaluation of joint performance appeared the cross section of the junction of a junction joint, and measured the rate of a junction defect (void). The rate of a junction defect (void) is a value defined as {(occupancy length of void)/(junction length)} x100%. Only the joint whose rate of a junction defect is 0% was judged to be success.

[0068] Drawing 1 is the figure showing the form of a creep test piece, and the size of each part. The specimen of the form shown in drawing 1 from the joint joined on condition of the above is extracted, and they are the temperature of 1000 degrees C, and 1.5 kgf/mm2 stress. The creep rupture test was carried out on conditions. The joint which

reached 80% or more of the creep fracture time of the base material was judged to be success. In addition, the creep fracture time of a base material is the temperature of 1000 degrees C, and 1.5 kgf/mm² stress. Since it was 104 or more hr on conditions, it was considered as the standard of the judgment of 104hr, and when the fracture time of 8000 or more hr was obtained, it was considered as success.

[0069] The test result was collectively shown in Table 4 - 7.

[0070] As shown in Table 4, in test number AJ1-AJ25 within the limits which insertion material and junction conditions specify by this invention, there is no junction defect and the joint which moreover has 80% or more of creep breaking strength of a base material was obtained. In test number AJ22-AJ25 which performed stress relief heat treatment on the conditions especially specified by this invention, the joint which has 90% or more of creep breaking strength of a base material was obtained.

[0071] On the other hand, as shown in Table 5, in the test number BJ1 or BJ4 of the comparative example, in insertion material, respectively since Ce was superfluous, the rate of a junction defect became 40% or more, excluding Zr, Hf, Nb, Ta, and Ce at all, and creep breaking strength was about 10% of a base material. In the test number BJ2 or BJ3 of the comparative example, since [that B content of insertion material is high respectively] it elapsed or was too low, the rate of a junction defect and creep breaking strength were bad. In the test number BJ5 or BJ6 of the comparative example, since [that Cr content of insertion material is high respectively] it elapsed or was too low, the 2 above-mentioned characteristics were bad. In the test number BJ7 or BJ8 of the comparative example both, since junction time was short, the 2 above-mentioned characteristics were bad. Since it joined without pressurization power in the test number BJ9 of the comparative example, creep breaking strength was very bad. In the test number BJ10 of the comparative example, pressurization power was too high, a junction joint was not obtained, and a creep test was not able to be done.

[0072] Moreover, as shown in Table 6, in the test numbers AJ26 and AJ27 of the example of this invention, the good result with which it should be satisfied of the 2 above-mentioned characteristics was obtained. On the other hand, since it joined in air pressure 1torr in the test number BJ11 of the comparative example and joined in the atmosphere in the test number BJ12, creep breaking strength fell and the rate of a junction defect became high.

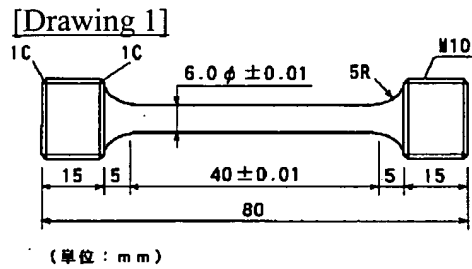
[0073] Furthermore, with the test numbers BJ13 and BJ14 of the comparative example, as shown in Table 7, although the junction defect was not generated, since the parameter P value had separated from the range as which temperature T is 1400 degrees C, and the conditions of stress relief heat treatment all specify 34 and the latter by this invention, as for the former, creep breaking strength fell remarkably.

[0074]

[Effect of the Invention] By this invention, heat-resistant nickel machine alloy with high aluminum content can be joined, without degrading the characteristics, such as creep strength, and it becomes possible to manufacture the high petrochemical plant of safety etc. inexpensive.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the figure showing the form of the creep test piece used for the creep test of the example, and the size of each part.



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-42755
(P2000-42755A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| B 2 3 K 20/00 | 3 1 0 | B 2 3 K 20/00 | 3 1 0 A 4 E 0 6 7 |
| | | | 3 1 0 J |
| | | | 3 1 0 M |
| 20/14 | | 20/14 | |
| 31/00 | | 31/00 | B |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-----------|------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平10-215739 | (71) 出願人 | 000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| (22) 出願日 | 平成10年7月30日 (1998.7.30) | (72) 発明者 | 西畑 敏伸 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 才田 一幸 大阪府大阪市大正区泉尾5丁目12番17号 |
| | | (74) 代理人 | 100103481 弁理士 森 道雄 (外1名) |
| | | Fターム (参考) | 4E067 AA09 AD02 BA05 BB00 DA17 DB01 DB03 DC03 DC06 DC07 EA03 |

(54) 【発明の名称】 耐熱Ni基合金の接合方法

(57) 【要約】

【課題】 Al含有量の多いNi基合金を被接合材とし、クリーブ強度などの性能に優れた継手の得られる拡散接合方法を提供する。

【解決手段】 Al:1.5~15重量%を含むNi基合金の接合面同士を、重量%で、Cr:1~18%、B:1~5%、Ce:0.01~5%を含有するNi基合金のインサート材を介して突き合わせ、真空雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で、突き合わせ方向に0.1~2.0kgf/mm²の圧力を加え、その突き合わせ部分をインサート材の融点以上、被接合材の融点以下に少なくとも120秒保持する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al: 1.5~15重量%を含む高温強度と耐食性に優れるNi基合金を被接合材とする接合方法であって、当該被接合材の接合面同士を、重量%で、Cr: 1~18%、B: 1~5%、Ce: 0.01~5%を含有し、さらにZr: 0~11%、Hf: 0~22%、Nb: 0~11%、Ta: 0~22%を含有するNi基合金のインサート材を介して突き合わせ、 8×10^{-1} torr以下の真空雰囲気下または0~5 vol%のH₂を含む不活性ガスによるシールド雰囲気下で、かつ突き合わせ方向に0.1~2.0 kgf/mm²の圧力を加えた状態で、その突き合わせ部分をインサート材の融点以上、被接合材の融点以下に少なくとも120秒保持して拡散接合することを特徴とする耐熱Ni基合金の接合方法。

【請求項2】 拡散接合した後の継手部に、1100~1350℃の範囲内の特定の温度T(℃)で、 $(T+273) \times (\log(t/3600) + 20) \times 10^{-3} \leq 33$ を満足する時間t(s)だけ保持する後熱処理を施すことを特徴とする請求項1に記載の耐熱Ni基合金の接合方法。

【請求項3】 被接合材が、重量%で、C: 0.1%以下、Si: 5%以下、Mn: 0.2%以下、Cr: 1~18%、Al: 1.5~15%、Fe: 0~5%、B: 0~0.05%、Zr: 0~0.5%、Hf: 0~1%、Ti: 0~1%、Mg: 0~0.05%、Mo: 0~6%、W: 0~12%、V: 0~3.5%、Nb: 0~5.5%、Ta: 0~11%、Y: 0~0.25%、La: 0~0.25%およびCe: 0~0.25%を含むNi基合金であることを特徴とする請求項1または2に記載の耐熱Ni基合金の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、1000℃程度の高温での強度と耐食性に優れた耐熱Ni基合金の接合方法、なかでも石油化学プラントの耐熱耐圧配管の接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 石油化学関連プラントの耐熱耐圧配管には、従来から、高Cr含有率および高Ni含有率のいずれか一方、または両方を満たすオーステナイト系ステンレス鋼が使用されている。最近では、さらに過酷な使用条件にも耐えられるように、Alの含有率を高め、高温強度や耐食性の改善を図ったNi基合金が多数提案されている(例えば、特開平4-358037号公報、同5-33090号公報、同5-33091号公報および同5-33092号公報など)。

【0003】 これらのAlを多量に含有した合金を構造物として組み立てる場合、ガスタングステンアーク溶接(GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) 法: いわゆる

TIG溶接法)などを適用すると、高温割れを生じたり、溶接後熱処理時に再熱割れを起こすといった問題が生じる。また、ろう付け法を適用すると、Al₂O₃皮膜の形成により被接合面での十分なぬれ性が得られず接合欠陥が発生する。このため、たとえ接合できたとしても、接合層に脆弱な金属間化合物相が異相として形成されるため、十分な高温強度が得られない。

【0004】 また、固相拡散接合法を適用する場合には、被接合面上に形成されるAl₂O₃皮膜により接合面同士の十分な接触が得られず接合欠陥が発生しやすい。そのため、十分な高温強度が得られず実構造物への適用が図れない。一方、液相拡散接合法は、接合部における脆弱な金属間化合物相の生成を防止する方法として知られている(例えば、特公平3-71950号公報)。しかしながら、高Al合金ではろう付けと同様にAl₂O₃皮膜が形成されているため、液相化したインサート材が接合面上で均一にゆきわたらず健全な接合部が得られない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、Al含有率の高いNi基合金を被接合材とする接合部で、1000℃程度の高温で母材並みのクリープ強度などを確保し得る、拡散接合法による耐熱Ni基合金の接合方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、Al含有率の高いNi基耐熱合金の液相拡散接合技術を確立するため検討を行い、次の項目を確認することができた。

【0007】 (a) インサート材の化学組成

インサート材は、高温での強度と耐食性を確保するために、下記のNi基合金とするのがよい。

【0008】 Bは、インサート材の融点降下の作用が顕著であり、必須の元素である。

【0009】 Crは、高温での強度と耐食性を確保するのに必須である。Crは、インサート材の融点、接合欠陥率にはほとんど影響を及ぼさない。

【0010】 Ceは、被接合面と融解したインサート材との濡れ性を改善して接合欠陥率を低下させる作用があり、必要な元素である。

【0011】 Zr、Hf、Ta、Nbは、インサート材の融点を上昇させるが、被接合面と融解したインサート材との濡れ性を改善して接合欠陥率を低下させるので、必要に応じて添加するのがよい。

【0012】 上記事項を踏まえ、Cr: 1~18%、B: 1~5%、Ce: 0.01~5%を含有し、さらにZr: 0~11%、Hf: 0~22%、Nb: 0~11%、Ta: 0~22%を含有するNi基合金からなるインサート材を選定した。

【0013】 (b) 接合条件

①接合時の雰囲気、②接合時間および③接合加圧力を調

査した結果、接合欠陥のない十分な性能を有する接合部を得るためには、後述の接合条件を採用する必要がある。

【0014】(c) 後熱処理条件

上記(a)、(b)を満足する条件で得られた接合部(以下、継手または継手部ともいう)に後熱処理を施すと、高温でのクリープ強度をさらに向上させることができる。

【0015】本発明は、上記の事項をもとに、多くの継手の現場試作を経て完成されたもので、その要旨は下記(1)および(2)の耐熱Ni基合金の接合方法にある。

【0016】(1) Al: 1.5~15重量%を含む高温強度と耐食性に優れたNi基合金を被接合材とする接合方法であって、当該被接合材の接合面同士を、重量%で、Cr: 1~18%、B: 1~5%、Ce: 0.01~5%を含有し、さらにZr: 0~11%、Hf: 0~22%、Nb: 0~11%、Ta: 0~22%を含有するNi基合金のインサート材を介して突き合わせ、 8×10^{-1} torr以下の真空雰囲気下または0~5 vol %のH₂を含む不活性ガスによるシールド雰囲気下で、かつ突き合わせ方向に0.1~2.0 kgf/mm²の圧力を加えた状態で、その突き合わせ部分をインサート材の融点以上、被接合材の融点以下に少なくとも120秒保持して拡散接合する耐熱Ni基合金の接合方法。

【0017】(2) 拡散接合した後の継手部に、1100~1350℃の範囲内の特定の温度T(℃)で、 $(T+273) \times (\log(t/3600) + 20) \times 10^{-3} \leq 33$ を満足する時間t(s)だけ保持する後熱処理を施す上記(1)に記載の耐熱Ni基合金の接合方法。

【0018】上記(1)および(2)の本発明においては、被接合材はAlを1.5~15重量%含むNi基合金であればよいが、望ましくは、重量%で、C: 0.1%以下、Si: 5%以下、Mn: 0.2%以下、Cr: 1~18%、Al: 1.5~15%、Fe: 0~5%、B: 0~0.05%、Zr: 0~0.5%、Hf: 0~1%、Ti: 0~1%、Mg: 0~0.05%、Mo: 0~6%、W: 0~12%、V: 0~3.5%、Nb: 0~5.5%、Ta: 0~11%、Y: 0~0.25%、La: 0~0.25%およびCe: 0~0.25%を含むNi基合金であることが好ましい。

【0019】被接合材のNi基合金は、配管、厚板、薄板、鍛造品などが該当する。また、インサート材は、厚さ5~500μm程度の薄帯でよい。配管を接合する場合には、配管を付き合わせる横断面の接合部分の周囲をカバーし、そのカバーには不要な部分を少なくするように同心環の形状とするのがよい。不活性ガスは、Ar、N₂などの主として酸化反応を起こしにくい気体が該当する。

【0020】

【発明の実施の形態】次に、本発明の接合方法を上記のように限定した理由について説明する。以後の説明で合金元素についての「%」は「重量%」を表す。

【0021】《インサート材》インサート材は、市販されているもの(商品名「Glassmet」)を用いることができる。また、組成の調整を行った溶湯(Ni基合金)を双ロール法や単ロール法による回転ロール表面に滴下することにより製造することができる。化学組成は、下記の範囲とする。

【0022】Cr: 1~18%

Crは、高温での強度と耐食性の向上に有効な元素であり、1%以上が必要である。しかし、18%を超えると、組織安定性および高温クリープ強度を劣化させる。このため、Cr含有量は1~18%とする。望ましい範囲は、2~16%である。この場合、より良好な耐食性と強度を確保することができる。

【0023】B: 1~5%

Bは、インサート材の融点降下に有効な元素であり、1%以上が必要である。しかし、5%を超えると、接合層内で硼化物の生成を助長し接合部の延性を低下させる。このため、B含有量は1~5%とする。望ましい範囲は、1.5~4.5%である。

【0024】Ce: 0.01~5%

Ceは、O(酸素)との親和力が強く、Al₂O₃皮膜を破壊する。このため、濡れ性を改善して、接合欠陥率の低下に有効な元素であり、この効果を得るためには0.01%以上が必要である。しかし、5%を超えると、母材のAlと反応し、Al-Ce金属間化合物を生成して接合部の延性、強度を低下させるだけでなく、インサート材自体の製造が困難になる。このため、Ce含有量は0.01~5%とする。望ましい範囲は、0.1~4%である。

【0025】Zr: 0~11%

Zrは含まなくてもよい。添加すれば、ZrはO(酸素)との親和力が強く、Al₂O₃皮膜を破壊して濡れ性を改善し、接合欠陥率の低下に有効な元素である。その効果を得るためには、0.01%以上の添加が必要である。しかし、11%を超えると、母材のAlと反応し、Al-Zr金属間化合物を生成して接合継手の延性、強度を低下させるだけでなく、インサート材自体の製造が困難になる。このため、添加する場合のZr含有量は、0.01~11%とするのが望ましい。

【0026】Hf: 0~22%

Hfは含まなくてもよい。添加すれば、HfはO(酸素)との親和力が強く、Al₂O₃皮膜を破壊して濡れ性を改善し、接合欠陥率の低下に有効な元素である。その効果を得るためには、0.01%以上の添加が必要である。しかし、22%を超えると、母材のAlと反応しAl-Hf金属間化合物を生成して接合継手の延性、強度を低下させるだけでなく、インサート材自体の製造が困

難になる。このため、添加する場合のHf含有量は、0.01~22%とするのが望ましい。

【0027】Nb:0~11%

Nbは含まなくてもよい。添加すれば、NbはO(酸素)との親和力が強く、Al₂O₃皮膜を破壊して濡れ性を改善し、接合欠陥率の低下に有効な元素である。その効果を得るためには、0.01%以上の添加が必要である。しかし、11%を超えると母材のAlと反応し、Al-Nb金属間化合物を生成して接合継手の延性、強度を低下させるだけでなく、インサート材自体の製造が困難になる。このため、添加する場合のNb含有量は、0.01~11%とするのが望ましい。

【0028】Ta:0~22%

Taは含まなくてもよい。添加すれば、TaはO(酸素)との親和力が強く、Al₂O₃皮膜を破壊して濡れ性を改善し、接合欠陥率の低下に有効な元素である。その効果を得るためには、0.01%以上の添加が必要である。しかし、22%を超えると、母材のAlと反応しAl-Ta金属間化合物を生成して接合継手の延性、強度を低下させるだけでなく、インサート材自体の製造が困難になる。このため、添加する場合のTa含有量は、0.01~22%とするのが望ましい。

【0029】その他に、高温で強度や耐食性を劣化させず、通常使用される合金元素を含むNi基合金も本発明の範囲に含まれる。不可避免の不純物も通常の範囲内であるかぎり含んでも差し支えない。

【0030】《被接合材の化学組成》発明1において、高温強度および耐食性に優れるNi基合金を被接合材とするのは、高温環境にさらされる化学プラントなどに使用されることを前提にする。Ni基合金とするのは、Ni含有率が高い合金は、高温強度および高温耐食性に優れるからである。

【0031】Al:1.5~15%

Alは、高温で耐浸炭性や耐コーキング性の向上に必要である。このため、本発明が対象とするNi基合金は、Alを1.5%以上含む必要がある。しかし、15%を超えると、室温および高温での延性および靱性が劣化する。このため、Al含有量は1.5~15%とする。望ましい範囲は、4~13%である。

【0032】他の合金元素は、下記の含有量とするのが望ましい。

【0033】C:0.1%以下

Cは、微量の添加で常温および高温での強度を確保するのに有効な元素であるが、0.1%を超えると、延性および靱性が低下する。このため、その上限は0.1%とする。なお、強度確保の点からは、0.003%以上とするのが望ましく、通常、C含有量が0.003%未満になることはない。

【0034】Si:5%以下

Siは、脱酸元素として、また、耐酸化性や耐浸炭性の

向上にも有効な場合がある。しかし、5%を超えると、延性および靱性が著しく劣化する。このため、その上限は5%とする。脱酸効果を発揮させるためのSiの下限の目安は、0.05%前後である。

【0035】Mn:0.2%以下

Mnは、脱酸作用を有するが、耐コーキング性を劣化させるスピネル型酸化皮膜の形成を促進する。このため、その上限は0.2%とする。望ましい上限は、0.1%である。

【0036】Cr:1~18%

Crは、耐酸化性や耐コーキング性の確保のために、1%以上が必要である。しかし、本発明が対象とする被接合材のように高Al含有率のNi基合金などには、高濃度に含ませる必要はなく、18%を超えると、高温での組織の安定性を劣化させるだけでなく、炭化物が不均一に析出し靱性を劣化させる。このため、Cr含有量は1~18%とする。望ましい範囲は、3~15%である。

【0037】Fe:0~5%

Feは含まなくてもよい。添加すれば、Feは高価なNiの一部を代替するものであり、Niに置き代わって性能を向上させる作用はないが、劣化させる要素もない。しかし、5%を超えると耐熱性が劣化する。このため、添加する場合のFe含有量の上限は、5%とするのが望ましい。

【0038】B:0~0.05%

Bは含まなくてもよい。添加すれば、Bは結晶粒界を強化してクリープ強度を向上させる。この効果は、0.001%以上で顕著になるが、0.05%を超えるとかえってクリープ強度が低下する。このため、添加する場合のB含有量は、0.001~0.05%とするのが望ましい。

【0039】Zr:0~0.5%

Zrは含まなくてもよい。添加すれば、Zrは結晶粒界を強化してクリープ強度を向上させる。この効果は、0.01%以上で顕著になるが、0.5%を超えると粗大炭化物を生成し、かえってクリープ強度が低下する。このため、添加する場合のZr含有量は、0.01~0.05%とするのが望ましい。

【0040】Hf:0~1%

Hfは含まなくてもよい。添加すれば、Hfは結晶粒界を強化してクリープ強度を向上させる。この効果は、0.05%以上で顕著になるが、1%を超えると粗大な炭化物を生成し、クリープ強度の劣化を招く。このため、添加する場合のHf含有量は、0.05~1%とするのが望ましい。

【0041】Mg:0~0.05%

Mgは含まなくてもよい。添加すれば、Mgは上記のB、ZrおよびHfと同様に、微量で結晶粒界を強化し、クリープ強度の向上に寄与する。この効果は、0.

0.01%以上で顕著になるが、0.05%を超えると清浄度が劣化し延性および靱性が劣化する。このため、添加する場合のMg含有量は、0.001~0.05%とするのが望ましい。

【0042】Mo:0~6%、W:0~12%

MoとWは含まなくてもよい。添加すれば、MoとWは主としてオーステナイト相に固溶してオーステナイト相を強化し、クリープ強度を向上させる。この効果は、Moの場合には0.2%以上、Wの場合には0.5%以上で顕著になる。しかし、6%を超えるMoと12%を超えるWは、靱性を劣化させる金属間化合物の生成を招く。このため、添加する場合のMo含有量とW含有量は、それぞれ0.2~6%、0.5~12%とするのが望ましい。

【0043】V:0~3.5%

Vは含まなくてもよい。添加すれば、Vはオーステナイト相やCr炭化物中に固溶しクリープ強度を向上させる。この効果は、0.1%以上で顕著になるが、3.5%を超えると靱性が劣化する。このため、添加する場合V含有量は、0.1~3.5%とするのが望ましい。

【0044】Nb:0~5.5%

Nbは含まなくてもよい。添加すれば、Nbは微量でクリープ強度を向上させる。その効果は、0.3%以上で顕著になるが、5.5%を超えると延性および靱性が劣化する。このため、添加する場合Nb含有量は、0.3~5.5%とするのが望ましい。

【0045】Ta:0~11%

Taは含まなくてもよい。添加すれば、Taは微量でクリープ強度を向上させる。その効果は、0.5%以上で顕著になるが、5.5%を超えると延性および靱性が劣化する。このため、添加する場合Ta含有量は、0.5~5.5%とするのが望ましい。

【0046】Y:0~0.25%、La:0~0.25%、Ce:0~0.25%

Y、LaおよびCeは含まなくてもよい。添加すれば、これらの元素は主として化学プラントの運転停止、運転開始の熱サイクル条件下でのSiO₂やAl₂O₃の皮膜の密着性を向上させ、温度変動下での使用においても優れた耐浸炭性および耐コーキング性が維持される。この効果は、いずれの元素も0.01%以上で顕著になるが、いずれの元素も0.25%を超えると清浄度が劣化し、加工性が低下して製品にならない場合がある。このため、添加する場合のこれらの元素の含有量は、いずれも、0.01~0.25%とするのが望ましい。

【0047】《接合雰囲気》接合中に酸化皮膜生成を抑制するため、H₂を0%~5%添加した不活性ガス雰囲気中または 8×10^{-1} torr以下の真空雰囲気中で接合を行う。前者の不活性ガス雰囲気中で接合する場合、酸化皮膜を還元し、接合性を一層高めるためには、H₂

を少なくとも0.5%以上含ませることが望ましい。不活性ガスとしては、上記したようにAr、N₂ガスなどを用いるのがよい。

【0048】《接合時間》接合保持時間は、時間が短すぎると接合部と母材との均質化が十分に行われず、十分な高温強度を有する接合継手を得られない。したがって、少なくとも120秒以上保持することが必要である。さらに望ましくは240秒以上とする。上限はとくに限定しないが、施工能率などを考慮すると1800秒程度が目安となる。

【0049】《加圧力》加圧力が0.1kgf/mm²未満では、被接合面のAl₂O₃酸化皮膜の破壊が進まず十分な濡れ性が得られない。逆に、2.0kgf/mm²超では接合時に変形が生じやすくなる。したがって、接合時の加圧力は、付き合わせる方向に垂直な面での圧力で0.1~2.0kgf/mm²とする。より望ましい範囲は、0.3~1.5kgf/mm²である。

【0050】《後熱処理条件》本発明においては、前述のインサート材を使用し、前述の接合条件を満たすことにより、十分な高温強度を有する継手を得られるので、後熱処理は必ずしも施す必要はない。しかし、前述したように、接合後の継手部に後熱処理を施す場合には、高温強度をさらに向上させることができ、後熱処理を施すことが望ましい。

【0051】ただし、その後熱処理は、温度T(℃)が1100~1350℃の範囲内であり、温度Tと保持時間t(s)とに基づいて下式により求められるパラメータP値が33以下になる条件のもとに施す必要がある。これは、温度Tが1100℃未満では、保持時間tが長くなって能率が低下する。また、温度Tが1350℃超またはパラメータP値が33超になると、Ni-Al系の金属間化合物が多量に析出するなどし、高温強度(クリープ強度)がかえって著しく低下するだけでなく、靱性が低下するためである。

【0052】なお、パラメータP値の下限はとくに定める必要はないが、P値が25未満になると組織の均質化が十分には行われず、高温強度(クリープ強度)の十分な向上効果が得られないので、P値の下限は25以上とするのが好ましい。

【0053】
$$P = (T + 273) \times (\log(t/3600) + 20) \times 10^{-3}$$

ここで、logは10を底とする対数を意味する。

【0054】

【実施例】実施例により本発明の効果を説明する。

【0055】表1に、使用した被接合材(高Al含有Ni基合金)の化学組成を示す。

【0056】

【表1】

表 1

| 合金 No. | 化 学 组 成 (重量%) | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------------|-----|------|------|-----|------|-------|------|------|------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | C | Si | Mn | Cr | Fe | Al | B | Zr | Hf | Ti | Mg | Mo | W | V | Nb | Ta |
| ① | 0.07 | 1.8 | 0.13 | 12.4 | 3.2 | 14.2 | 0.005 | 0.25 | 0.42 | 0.42 | 0.002 | - | - | - | - | - |
| ② | 0.03 | 0.5 | 0.08 | 17.3 | 1.8 | 7.1 | 0.022 | 0.03 | 0.44 | 0.55 | 0.006 | 3.1 | 5.4 | - | - | - |
| ③ | 0.05 | 3.1 | 0.20 | 10.6 | 2.2 | 4.3 | 0.031 | 0.09 | 0.28 | 0.82 | 0.010 | - | - | 1.1 | 2.0 | 4.4 |

注) 残部は、Ni および不可避免的不純物である。

【0057】表2は、これらの被接合材の1000℃に
おける10000hrのクリープ破断強度を示す。合金
No. ①、②および③のクリープ破断強度は、それぞれ
1.3、1.4または1.5kgf/mm²である。

【0058】

【表2】

表 2

| 合金 No. | 1000℃、104hrでの クリープ破断強度 (kgf/mm ²) |
|-----------|---|
| ① | 1.5 |
| ② | 1.4 |
| ③ | 1.3 |

【0061】上記の被接合材およびインサート材を使用
して種々の接合条件で接合を行い、継手性能を評価し
た。

【0062】表4～表7は、各試験番号の接合条件を示
す一覧表である。

【0063】

【表4】

【0059】表3に、本発明例10種類、比較例6種類
のインサート材の化学組成を示す。

【0060】

【表3】

表 3

| 区 分 | インサート 材 No. | 化 学 組 成 (重量%) | | | | | | | 融点 (℃) |
|------------------|-------------------|---------------|-----|------|------|------|------|------|-----------|
| | | Cr | B | Zr | Hf | Nb | Ta | Ce | |
| 本 発 明 例 | A1 | 9.1 | 3.0 | - | - | - | - | 1.1 | 1064 |
| | A2 | 3.3 | 3.2 | - | 7.8 | - | - | 0.5 | 1033 |
| | A3 | 5.4 | 2.9 | - | 2.3 | 10.1 | 4.1 | 3.1 | 1057 |
| | A4 | 12.6 | 3.1 | 0.1 | 2.6 | - | - | 0.05 | 1025 |
| | A5 | 17.8 | 2.8 | 4.2 | - | 7.8 | 13.4 | 2.3 | 1040 |
| | A6 | 3.1 | 1.1 | - | 0.1 | - | 5.5 | 1.9 | 1082 |
| | A7 | 3.3 | 4.7 | 6.0 | 5.5 | 1.6 | - | 4.8 | 1031 |
| | A8 | 3.0 | 3.0 | 10.1 | - | 0.1 | - | 0.02 | 1035 |
| | A9 | 3.2 | 2.7 | 2.4 | - | 8.8 | 7.4 | 2.9 | 1044 |
| | A10 | 3.1 | 2.9 | - | 0.9 | 5.6 | - | 4.6 | 1040 |
| 比 較 例 | B1 | 15.1 | 3.7 | - | - | - | - | - | 1043 |
| | B2 | 3.6 | 6.2 | - | 0.05 | - | 1.2 | 2.2 | 1009 |
| | B3 | 12.2 | 0.1 | 1.6 | - | 1.2 | 2.3 | 3.1 | 1112 |
| | B4 | 15.4 | 2.1 | - | 1.2 | - | - | 6.7 | 1056 |
| | B5 | 10.5 | 4.2 | 0.2 | 5.5 | - | - | 4.1 | 1034 |
| | B6 | 0.1 | 4.3 | - | 7.1 | - | 1.9 | 3.3 | 1013 |

注1) 残部は、Ni および不可避免的不純物である。

注2) 線は、本発明で規定する範囲を外れることを示す。

表 4

| 区分 | 試番 | 合金No. | イット材No. | 雰囲気 | 接合温度(°C) | 接合時間(秒) | 加圧力(kgf/mm ²) | 後熱処理 | クリープ破断時間(hr) | 接合欠陥(%) |
|------------------|------|-------|---------|--|----------|--------------------|---------------------------|------|--------------|---------|
| 本 発 明 例 | AJ1 | | A1 | Ar | 1230 | 120 | 1.0 | — | 8210(82%) | 0 |
| | AJ2 | | A2 | | | | | | 8123(81%) | 0 |
| | AJ3 | | A3 | | | | | | 8213(82%) | 0 |
| | AJ4 | | A4 | | | | | | 8074(81%) | 0 |
| | AJ5 | | A5 | | | | | | 8185(82%) | 0 |
| | AJ6 | ① | A6 | | | | | | 8079(81%) | 0 |
| | AJ7 | | A7 | | | | | | 8405(84%) | 0 |
| | AJ8 | | A8 | | | | | | 8430(84%) | 0 |
| | AJ9 | | A9 | | | | | | 8231(82%) | 0 |
| | AJ10 | | A10 | | | | | | 8487(85%) | 0 |
| | AJ11 | ② | | Ar+2%N ₂ Ar+5%N ₂ | 1100 | 240 900 1800 | — | — | 8717(87%) | 0 |
| | AJ12 | ③ | | | | | | | 8313(83%) | 0 |
| | AJ13 | | | | | | | | 8625(86%) | 0 |
| | AJ14 | | | | | | | | 8580(86%) | 0 |
| | AJ15 | | | | | | | | 8090(81%) | 0 |
| | AJ16 | | | | | | | | 8781(88%) | 0 |
| | AJ17 | | | | | | | | 8351(84%) | 0 |
| | AJ18 | | | | | | | | 8414(84%) | 0 |
| | AJ19 | ① | | | | | | | 8812(88%) | 0 |
| | AJ20 | | | | | | | | 8513(85%) | 0 |
| | AJ21 | | | Ar | 1230 | 120 | 0.1 0.5 2.0 | — | 8604(86%) | 0 |
| | AJ22 | | | | | | | | P1 9269(93%) | 0 |
| | AJ23 | | | | | | | | P2 9108(91%) | 0 |
| | AJ24 | | | | | | | | P3 9209(92%) | 0 |
| | AJ25 | | | | | | | | P4 9147(91%) | 0 |

注) 後熱処理条件;

P1: 1350°C×1hr(p=32)。

P2: 1250°C×1hr(p=30)。

P3: 1150°C×0.1hr(p=27)。

P4: 1100°C×0.01hr(p=25)。

【0064】

* * 【表5】

表 5

| 区分 | 試番 | 合金No. | イット材No. | 雰囲気 | 接合温度(°C) | 接合時間(秒) | 加圧力(kgf/mm ²) | 後熱処理 | クリープ破断時間(hr) | 接合欠陥(%) |
|-------------|------|-------|---------|-----|----------|---------|---------------------------|------|--------------|---------|
| 比 較 例 | BJ1 | | B1 | Ar | 1230 | 120 | 1.0 | — | 1004(10%) | 41 |
| | BJ2 | | B2 | | | | | | 2439(24%) | 27 |
| | BJ3 | | B3 | | | | | | 2197(22%) | 33 |
| | BJ4 | | B4 | | | | | | 741(7%) | 53 |
| | BJ5 | | B5 | | | | | | 2200(22%) | 33 |
| | BJ6 | ① | B6 | | | | | | 2181(22%) | 34 |
| | BJ7 | | | | | 90 | | | 2744(27%) | 26 |
| | BJ8 | | | | | 30 | | | 2939(29%) | 23 |
| | BJ9 | | | | | 120 | 0 | | 53(1%) | 91 |
| | BJ10 | | | | | 120 | 3.0 | | ※ | |

注1) 線は、本発明で規定する条件の範囲外であることを示す。

注1) ※印は、接合継手が得られず、クリープ試験ができなかったことを示す。

【0065】

【表6】

表 6

| 区分 | 試番 | 合金No | インサート材No | 雰囲気空気圧力(torr) | 接合温度(°C) | 接合時間(秒) | 加圧力(kgf/mm ²) | 後熱処理 | クリープ破断時間(hr) | 接合欠陥率(%) |
|-----|------|------|----------|----------------------|----------|---------|---------------------------|------|--------------|----------|
| 発明例 | AJ26 | ① | Al | 8.0×10^{-1} | 1230 | 120 | 1.0 | — | 8543(85%) | 0 |
| | AJ27 | | | 1.0×10^{-1} | | | | | 8891(89%) | 0 |
| 比較例 | BJ11 | ① | Al | 1 | 1230 | 120 | 1.0 | — | 1167(12%) | 38 |
| | BJ12 | | | 760 | | | | | 866(9%) | 51 |

注) ①線は、本発明で規定する条件の範囲外であることを示す。

【0066】

10 【表7】

表 7

| 区分 | 試番 | 合金No | インサート材No | 雰囲気空気圧力(torr) | 接合温度(°C) | 接合時間(秒) | 加圧力(kgf/mm ²) | 後熱処理 | クリープ破断時間(hr) | 接合欠陥率(%) |
|-----|------|------|----------|---------------|----------|---------|---------------------------|------|--------------|----------|
| 比較例 | BJ13 | ① | Al | Ar | 1230 | 120 | 1.0 | P5 | 2675(27%) | 0 |
| | BJ14 | | | | | | | P6 | 2624(26%) | 0 |

注1) 後熱処理条件:

P5: 1350°C×10hr(p=34)、

P6: 1400°C×0.01h(p=30)。

注2) ①線は、本発明で規定する条件の範囲外であることを示す。

【0067】継手性能の評価は、接合継手の接合部の横断面を現出し、接合欠陥（ボイド）率を測定した。接合欠陥（ボイド）率は、{(ボイドの占有長さ)/(接合部長さ)}×100%として定義される値である。接合欠陥率が0%の継手のみ合格と判定した。

【0068】図1は、クリープ試験片の形状と各部の寸法を示す図である。上記の条件で接合した継手から図1に示す形状の試験片を採取し、温度1000°C、応力1.5kgf/mm²の条件でクリープ破断試験を実施した。母材のクリープ破断時間の80%以上に達した継手を合格と判定した。なお、母材のクリープ破断時間は、温度1000°C、応力1.5kgf/mm²の条件で104hr以上であったので、104hrを判定の基準とし、8000hr以上の破断時間が得られれば合格とした。

【0069】試験結果を、表4～表7に併せて示した。

【0070】表4に示すように、インサート材および接合条件が本発明で規定する範囲内の試番AJ1～AJ25では、接合欠陥がなく、しかも母材の80%以上のクリープ破断強度を有する継手が得られた。特に、本発明で規定する条件で後熱処理を施した試番AJ22～AJ25では、母材の90%以上のクリープ破断強度を有する継手が得られた。

【0071】これに対し、表5に示すように、比較例の試番BJ1またはBJ4では、インサート材がそれぞれZr、Hf、Nb、Ta、Ceを全く含まないか、またはCeが過剰であるために、接合欠陥率が40%以上となり、クリープ破断強度は母材の10%程度であった。比較例の試番BJ2またはBJ3では、インサート材のB含有量がそれぞれ高すぎ、または低すぎたために、接

合欠陥率、クリープ破断強度ともに悪かった。比較例の試番BJ5またはBJ6では、インサート材のCr含有量がそれぞれ高すぎ、または低すぎたために、上記の2特性とも悪かった。比較例の試番BJ7またはBJ8では、接合時間がともに短かったために、上記の2特性とも悪かった。比較例の試番BJ9では、加圧力なしで接合したために、クリープ破断強度が極めて悪かった。比較例の試番BJ10では、加圧力が高すぎて接合継手が得られず、クリープ試験を行うことができなかった。

【0072】また、表6に示すように、本発明例の試番AJ26およびAJ27では、上記の2特性は満足すべき良好な結果が得られた。これに対し、比較例の試番BJ11では空気圧1torr中、また試番BJ12では大気中で接合したために、クリープ破断強度が低下し、接合欠陥率が高くなった。

【0073】さらに、表7に示すように、比較例の試番BJ13およびBJ14では、接合欠陥は発生しなかったが、前者はパラメータP値が34、後者は温度Tが1400°Cで、いずれも後熱処理の条件が本発明で規定する範囲を外れているために、クリープ破断強度が著しく低下した。

【0074】

【発明の効果】本発明により、Al含有率の高い耐熱Ni基合金をクリープ強度などの特性を劣化させることなく接合することができ、安全性の高い石油化学プラントなどを安価に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例のクリープ試験に用いたクリープ試験片の形状と各部の寸法を示す図である。

Technical drawing of a mechanical part, likely a shaft or rod, showing dimensions and tolerances. The part has a central section with a diameter of 6.0 ± 0.01 and a length of 40 ± 0.01 . The ends are flared out to a diameter of 10.0. The total length is 80. The drawing includes various dimension lines and tolerances.

(單位: mm)

(51)Int.Cl.⁷
C 2 2 C 19/05

F I
C 2 2 C 19/05

B
G